

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231344

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 片内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| A 6 1 K | 7/00 | | A 6 1 K 7/00 | N J |
| | 7/032 | | 7/032 | |
| | 7/06 | | 7/06 | |
| | 7/48 | | 7/48 | |
| 特許請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) | | | | |

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-38153 | (71) 出願人 | 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)2月27日 | (72) 発明者 | 桑原 一夫 和歌山県和歌山市西浜1130 花王昭和寮 |
| | | (72) 発明者 | 日高 由幸 和歌山県和歌山市六十谷1223-61 |
| | | (72) 発明者 | 堤 武弘 大阪府阪南市舞2丁目4-4 |
| | | (72) 発明者 | 菅原 亨 千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘1-3 |
| | | (72) 発明者 | 青藤 みづえ 東京都田沼市本町3-7-32 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉谷 馨 (外3名) |

(54) 【発明の名称】 化粧料

(57) 【要約】

【目的】 抜群の耐水性と、優れた艶及び成膜性を有する化粧料の提供。

【構成】 重合可能な二重結合を有するシクロアルキル基含有単量体と、該単量体と共重合可能な二重結合を有する単量体とを構成成分とする水性ポリマーエマルジョンを、固形分換算で1～50重量%含有する化粧料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重台可能な二重結合を有するシクロアルキル基含有単量体と、該単量体と共重台可能な二重結合を有する単量体とを構成成分とする水性ポリマーエマルジョンを、固形分換算で1～60重量%含有することを特徴とする化粧料。

【請求項2】 シクロアルキル基含有単量体成分の含有量が、水性ポリマーエマルジョン中の全構成単量体成分に対して0.1～98重量%である請求項1記載の化粧料。

【請求項3】 シクロアルキル基含有単量体がシクロヘキシルアクリレート又はシクロヘキシルメタクリレートである請求項1又は2記載の化粧料。

【請求項4】 水性ポリマーエマルジョンが可塑剤または成膜助剤の存在下で重台してなるものである請求項1～3のいずれか一項に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化粧料に関し、さらに詳しくは被膜の耐水性と、優れた艶及び成膜性を有する毛髪化粧料、皮膚化粧料等の化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、毛髪用、メイクアップ用、薬用等の化粧料には水溶性又は油溶性の成膜性ポリマーが配合されている。しかし、化粧料中に水溶性ポリマーを配合した場合には耐水性が劣ることから該化粧料は汗や水によりとれやすく、一方油溶性ポリマーを配合した場合、該化粧料は皮脂によりとれやすいという欠点を有する。これらの欠点を解決するために、従来より水性ポリマーエマルジョンを含有する化粧料が提案されている。例えば、特開昭54-28836号公報、特開昭54-52735号公報、特開昭55-131513号公報、特開昭57-55410号公報にはアクリル系水性ポリマーエマルジョンからなる化粧料（美肌料）が開示されているが、艶、成膜性、耐水性等において未だ満足のいくものではない。

【0003】 また、特開平6-80537号公報には、重台可能な二重結合を有する単量体を可塑剤又は成膜助剤存在下で重台してなる水性エマルジョンを含有する化粧料が開示されているが、成膜性及び艶は非常に優れているものの、被膜の耐水性を有しているとはいえない。そこで、本発明の目的は、被膜の耐水性と、優れた艶及び成膜性を有する化粧料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、重台可能な二重結合を有するシクロアルキル基含有単量体と、該単量体と共重台可能な二重結合を有する単量体とを構成成分とする水性ポリマーエマルジョンを用いることによって、優れた耐水性を持ち、汗や水に強い化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本

2

発明は、重台可能な二重結合を有するシクロアルキル基含有単量体と、該単量体と共重台可能な二重結合を有する単量体とを構成成分とする水性ポリマーエマルジョンを、固形分換算で1～60重量%含有することを特徴とする化粧料を提供するものである。

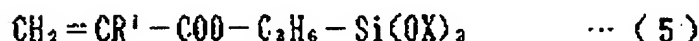
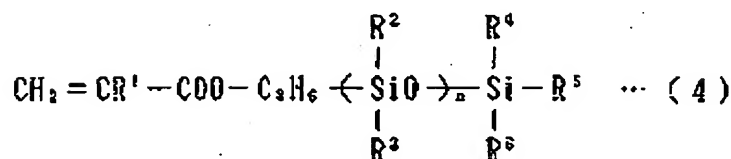
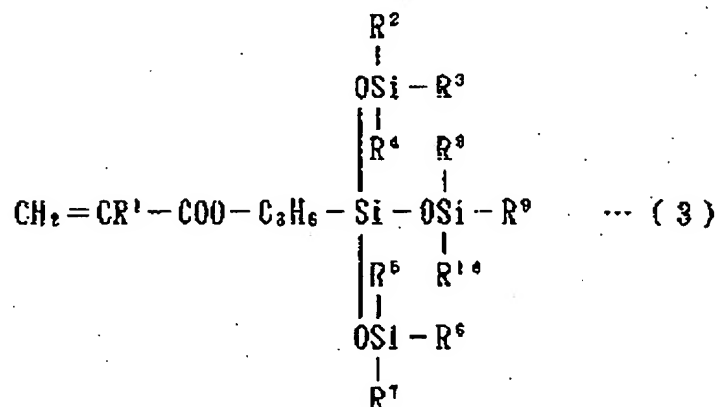
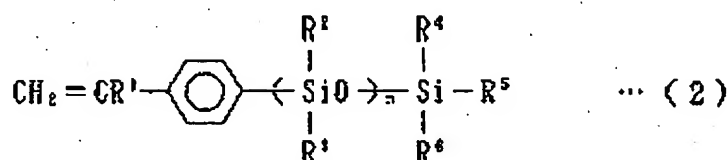
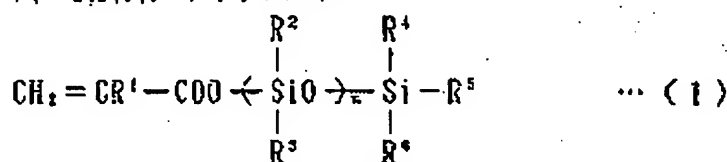
【0005】 本発明において、「水性ポリマーエマルジョン」とは、水を主とする溶剤にポリマーを分散させるエマルジョンをいう。本発明において、重台可能な二重結合を有するシクロアルキル基含有単量体としては、低級アルキル基等の置換基を有しても良い炭素数5～12のシクロアルキル基を有する単量体が挙げられ、シクロヘキシルアクリレート又はシクロヘキシルメタクリレートが好ましい。本発明に係わる水性ポリマーエマルジョン中のシクロアルキル基含有単量体成分の含有量は、水性ポリマーエマルジョン中の全構成単量体成分に対して0.1～98重量%が好ましく、5～90重量%が更に好ましく、30～70重量%が特に好ましい。シクロアルキル基含有単量体成分の含有量が0.1重量%未満であると、化粧料の耐水性付与において満足できるものが得られず、また98重量%を超えると、エマルジョンの安定性を損ねるため好ましくない。

【0006】 本発明において、シクロアルキル基含有単量体と共重台可能な二重結合を有する単量体としては、親水性単量体、疎水性単量体のいずれでもよく、親水性単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシ基又はグリシジル基含有エチレン性単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ダイアセトンアクリルアミド等のエチレン性アミド；アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-トリメチルアミノエチルアクリレート、N、N、N-トリメチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン性アミン又はその塩などが挙げられる。

【0007】 また、疎水性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノ及びジビニル化合物；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレー

ト、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオ*

*ロブプロビルメタクリレート、2,2,3,3,4-オロブチルメタクリレート、パーフルオクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート；下記の一様式(1)～(5)のようなシリコンマクロモノマーなど；
【0008】
【化1】



【0009】〔上記式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²～R¹⁰はそれぞれ低級アルキル基、低級アルコキシ基又はフェニル基を示し、Xは下記式；

【0010】

%、上記シクロアルキル基含有単量体を；
量体が70～100重量%の組合せを用いる；
親水性単量体が0～15重量%、上記シク
40 有単量体を含めた親水性単量体が85～100

トール、ジブチルカルビトール等のカルビトール類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、スクロースアセテート等のアセテート類；ヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルアルコール等のアルコール類；ヘキシレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール類；フタル酸ジエステル類、アジピン酸ジエステル類、コハク酸ジエステル類、セバシン酸ジエステル類、アビエチン酸ジエステル類、カプリル酸エステル、カブロン酸エステル、酢酸エステル、エナント酸エステル、ミリスチン酸エステル、クエン酸エステル等のエステル類；スクロースベンゾエート等の安息香酸エステル；ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

【0014】可塑剤又は成膜助剤の添加量は、重合安定性、貯蔵安定性及び塗膜の耐水性、耐久性などの点で上記単量体 100重量部に対し 1～50重量部が好ましく、5～30重量部がさらに好ましい。

【0015】本発明において使用される重合開始剤としては、特に限定されないが、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド類及びアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類などの有機系重合開始剤、並びに過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などの無機系重合開始剤などが挙げられる。また、重亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩等の還元剤を重合開始剤と組合せて用いる、いわゆるレドックス系重合開始剤も使用することができる。

【0016】また、上記重合時には、分散安定化のため界面活性剤を添加することが好ましい。使用される界面活性剤には特に制限はなく、一般のアニオン系、カチオン系又はノニオン系界面活性剤が挙げられる。また、アニオン系とノニオン系の組合せ、カチオン系とノニオン系の組合せ等のように 2 種以上を併用してもよい。

【0017】ノニオン系界面活性剤としては、例えばポリエチレンオキシドアルキルエーテル、ポリエチレンオキシドアルキルフェニルエーテル、ポリエチレンオ

【0018】上記重合時には、さらに重添加してもよい。使用される重合連鎖移しては、例えば、オクチルメルカブタン、メルカブタン、 α -デシルメルカブタン、 β -デシルメルカブタン、 γ -デシルメルカブタンなどのメルカプタン類、ジメチルキサンテンジスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジイソプロピルキサンテンジスルフィドなどのキサンテンジスルフィド、テトラエチルジスルフィド、テトラブチルジスルフィド、四塩化炭素、臭化ハロゲン化炭化水素類；ベンタフェニル化水素類；及びアクロレイン、メタクロアルコール、2-エチルヘキシルチオグービノーレン、 α -テルピネン、 γ -テネン、 α -メチルスチレンダイマー（ α -メチル-4-メチル-1-ペンテンが 50 重量部好ましい）、さらに 9,10-ジヒドロアン-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-ジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環が挙げられる。これらは、単独でも 2 種以上用いてもよい。

【0019】本発明における重合は、例、溶液重合、バルク重合、沈殿重合、無乳の方法により行なうことができる。重合水性ポリマーエマルジョンの重合平均分子量が好ましく、10,000～100,000 が好ましい。

【0020】本発明の化粧料中には、上記エマルジョンはそれぞれ 1 種を配合し、2 種以上を複合して配合してもよい。2 種の場合、ガラス転移温度の異なるポリマーを配合することもできる。またこれらの水性エマルジョンは、本発明の化粧料中に、全化粧料で 1～60 重量%配合される。含有量が 1% 以下では本発明の効果が得られず、一方、60 重量%以上では化粧料の粘度が高くなりすぎ、製剤化及び塗布が困難となる。

【0021】本発明の化粧料には、本発

10

20

30

40

テアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル燐酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル燐酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテル燐酸、ポリオキシエチレンセチルエーテル燐酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテル燐酸、ポリオキシエチレンオレイルエーテル燐酸、ポリオキシエチレンオレイルエーテル燐酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、大豆リン脂質等のアニオン界面活性剤；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化ステアリルジメチルベンシルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、臭化アルキルイソキノリニウム、臭化ドミフェン等のカチオン界面活性剤；β-ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等の両イオン性界面活性剤；自己乳化型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノオレイン酸グリセライド、モノステアリン酸エチレングリコール、モノステアリン酸プロピレングリコール、ジオレイン酸プロピレングリコール、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、ショ糖脂肪酸エステル、ウンデシレン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンス

リオキシエチレンソルビット、モノオレシエチレンソルビタン (2GEO)、トリオキシエチレンソルビタン (2GEO)、テトリオキシエチレンソルビット、ポリオキシビットミツロウ、ポリオキシエチレンヒキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシシンのノニオン界面活性剤等が挙げられ、【0023】さらに増粘剤としては、ボール、ポリビニルピロリドン、ポリアリエチレンオキシド、メチルセルロース、チルセルロース、ヒドロキシプロピルメス、カチオン化グアーガム、カチオン化有機系増粘剤や、無機系のベントナイト、マイト等の含水酸化物等が使用できる。

【0024】本発明の化粧料は、各種フン、アイシャドウ、アイライナー、アイラ、ネイルエナメル等のメイクアップ化粧、口紅、ほほ紅、サンスクリーン等の毛髪化粧料、薬用化粧料などに広く応用でき、それぞれの用途に応じて高法に従いできる。

【0025】

【発明の効果】本発明の化粧料は、皮膚れて、抜群の耐水性と、優れた艶及び成汗や皮脂により流れたり、とれたりするなわち化粧崩れのないものである。また、ナメル等に用いた場合には、非粘着性、硬度、耐水性、密着性、耐摩耗性等に優

【0026】

【実施例】以下、合成例及び実施例により説明するが、本発明はこれらに限定ない。尚、以下において「部」、「%」、「置部」、「重量%」を示す。

【0027】合成例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度を備えた反応容器に水150部、ポリオキシリルエーテル硫酸ナトリウム 0.5部、過0.5部、シクロヘキシルメタクリレート6チルヘキシルアクリレート15.5部、ステドロキシエチルメタクリレート3部 ア

スパーを用いて30分攪拌し、水性ポリマーエマルジョン (1) (固形分40%)を得た。

【0028】合成例2

合成例1で用いた反応容器に水 150部、ラウリル硫酸ナトリウム 3.0部、過硫酸アンモニウム 0.5部、シクロヘキシルメタクリレート60部、*n*-ブチルアクリレート29部、スチレン10.0部、アクリル酸1部、ジブチルフタレート5部及び*n*-ドデシルメルカプタン 2.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけて重合を行なった。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、固形分46%のエマルジョンを得た。参考例1と同様に測定したところ、上記エマルジョン中の共重合体のT_gは30℃、 η_{inh} は58000であった。上記エマルジョン 100部にブチルカルビトールアセテート15部を加え、ホモディスパーを用いて30分攪拌し、水性ポリマーエマルジョン (2) (固形分40%)を得た。

【0029】合成例3

合成例1で用いた反応容器に水 150部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.0部、過硫酸カリウム0.5部、スチレン45部、シクロヘキシルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、ヒドロキシエチルメタクリレート5部、クエン酸アセチルトリエチル15部及び*n*-ドデシルメルカプタン 1.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけて重合を行なった。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、固形分45%のエマルジョンを得た。参考例1と同様に測定したところ、上記エマルジョン中の共重合体のT_gは47℃、 η_{inh} は70000であった。上記エマルジョン 100部にメチルセロソルブ20部を加え、ホモディスパーを用いて30分攪拌し、水性ポリマーエマルジョン (3) (固形分40%)を得た。

【0030】合成例4

合成例1で用いた反応容器に水 125部、ラウリル硫酸ナトリウム 3.0部、過硫酸アンモニウム 0.5部、シクロヘキシルアクリレート45部、スチレン35部、メチルメタクリレート25部、クエン酸アセチルトリエチル15部及び*n*-ドデシルメルカプタン 2.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃ま

タクリレート60部、*n*-ブチルアクリレート10.0部、アクリル酸1部、ジブチル及び*n*-ドデシルメルカプタン 2.5部を流し、溶存酸素を除去した。攪拌下70℃まで昇温し、3時間かけて重合を行ない、同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、エマルジョンを得た。参考例1と同様に測定する。上記エマルジョン中の共重合体のT_gは5000であった。上記エマルジョン 100部にトルアセテート15部を加え、ホモディスパーを用いて30分攪拌し、水性ポリマーエマルジョン (4) (固形分40%)を得た。

【0032】実施例1 (アイシャドウ)
下記の製造方法により、以下に示す組成物を製造した。得られたアイシャドウは、脆性に優れるものであった。

組成

マイクロクリスタリンワックス
ステアリン酸
流動パラフィン
ラノリン
ソルピタンモノステアレート
グリセリン
トリエタノールアミン
メチルセルロース
水性ポリマーエマルジョン (1)
パール顔料
群青
イオン交換水
香料
防腐剤

<製造方法>イオン交換水にメチルセルリン、トリエタノールアミンを溶解し、てパール顔料及び群青を均一に分散する。クロクリスタリンワックス等の油相成分、前記水相中に攪拌しながら添加し乳化を、後、水性ポリマーエマルジョン (1) 及びを加えて白色のクリームタイプアイシャ

【0033】実施例2 (マスカラ)

下記の製造方法により、以下に示す組成

香料

微量

*フアイライナーとする。

防腐剤

微量

【0035】実施例4～7及び比較例1
ル)<製造方法>イオン交換水にメチルヒドロキシプロピル
セルロース、タルク及び水性ポリマーエマルジョン下記の製造方法により、表1に示す組成
ルを製造し、得られたネイルエナメル及び耐摩耗性をそれぞれ下記評価方法に、
結果を表1に示す。(2)を添加し、均一に攪拌混合した後に、黒色酸化
鉄、グリセリン、ポリオキシエチレンソルビタンモノオ
レートからなる着色ペーストを添加して均一に混合し、
香料及び防腐剤を加えて黒色のマスカラとする。<製造方法>イオン交換水に顔料を分散
ポリマーエマルジョン(1)～(5)の
成分を添加し、均一に攪拌混合し、最後に
ネイルエナメルを製造した。

【0034】実施例3 (アイライナー)

【0036】<評価方法>

下記の製造方法により、以下に示す組成の液状皮膚タイ
プのアイライナーを製造した。得られたアイライナーは
艶及び耐水(汗)性に優れるものであった。(a) 耐水性: 0.5×15×40mmの大きさのナ
料をネイルエナメル筆にて均一に塗布し、
湿度50%の条件下で1時間乾燥後40℃の水
の劣化度(劣化しにくさ)(白濁、膨潤、
等)を観察し、下記基準で評価した。

組成 (重量%)

水性ポリマーエマルジョン(3)

58.0

カーボンブラック

6.0

二酸化チタン

3.0

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート

1.0

グリセリン

3.0

メチルセルロース

1.0

イオン交換水

残量

香料

微量

防腐剤

微量

(b) 接着性: 25℃、相対湿度60%の条件
ネイルエナメル筆にて塗布し乾燥させる。<製造方法>イオン交換水にポリオキシエチレンソルビ
タンモノステアートを溶解し、それにカーボンブラッ
ク及び二酸化チタンを混合し、コロイドミルを用いて均
一に分散させる。これをグリセリン、メチルセルロース
及び水性ポリマーエマルジョン(3)を添加し、均一に
混合し、最後に香料、防腐剤を添加して黒色の皮膚タイ*ロスバチュラにて皮膚を表面より削り取
(削りにくさ)を観察し、下記基準で評
(c) 耐摩耗性: 30分後の乾燥塗膜を木綿
した後の摩耗度(摩耗しにくさ)を観察
評価した。

(評価基準)

◎: 極めて良好 ○: 良好 △: 普通

【0037】

【表1】

| | | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 |
|---|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ネ イ ル エ ナ メ ル 組 成 | 水性ポリマーエマルジョン(1) | 86.6 | — | — | — | — |
| | 水性ポリマーエマルジョン(2) | — | 82.6 | — | — | — |
| | 水性ポリマーエマルジョン(3) | — | — | 86.6 | — | — |
| | 水性ポリマーエマルジョン(4) | — | — | — | 86.6 | — |
| | 水性ポリマーエマルジョン(5) | — | — | — | — | 86.6 |
| | 顔料(赤色顔料R-226) | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| (重 量 %) | メチルセルロース | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | イオン交換水 | 適量 | 適量 | 適量 | 適量 | 適量 |